

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-060129

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C09J175/00
// C08G 18/76

(21)Application number : 07-200241

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 14.07.1995

(72)Inventor : MECKEL WALTER
HAENSEL EDUARD
GANSTER OTTO
BUECHNER JOERG

(30)Priority

Priority number : 94 4426130 Priority date : 22.07.1994 Priority country : DE

(54) REACTIVE HOT-MELT SYSTEM CONTAINING ISOCYANATE GROUP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid reactive hot-melt system which has a low initial viscosity and a high temp. stability and is useful in many applications.

SOLUTION: This reactive hot-melt system is based on a hydroxypolyol having ester and/or ether groups, a hydroxyl value of 15-150, and an average functionality of 1.95-2.2 and a diphenylmethane diisocyanate in a molar ratio of isocyanate group of the diphenylmethane diisocyanate to hydroxyl group of the polyol of 1.4-2.5, at least 70 wt.% of the diphenylmethane diisocyanate being 2,4'-diphenylmethane diisocyanate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60129

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/00	J F F			
// C 0 8 G 18/76	N F H			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-200241	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)7月14日	(72) 発明者	バルター・メツケル ドイツ41468ノイス・ツオンザーシュトラ ーセ9
(31) 優先権主張番号	P 4 4 2 6 1 3 0 . 6	(72) 発明者	エドゥアルト・ヘンゼル ドイツ40767ランゲンフェルト・フローラ シュトラーセ18
(32) 優先日	1994年7月22日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソシアネート基を含有する反応性ホットメルト系

(57) 【要約】

【構成】 エステル基および／またはエーテル基を含有し、15～150のヒドロキシル価および1.95～2.2の平均官能価をもつヒドロキシポリオール、およびジフェニルメタンジイソシアネートからなり、ジフェニルメタンジイソシアネート中のイソシアネート基／ポリオール中のヒドロキシル基の比が1.4:1～2.5:1であるヒドロキシポリエステルポリオールに基づき、少なくとも70重量%の2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含量を有する、イソシアネート基を含有する反応性ホットメルト系。

【効果】 本発明の反応性ホットメルト系は低い初期粘度および増大した温度安定性により特徴づけられ、そして非常に異なる用途の領域のための固体の接着剤として適当である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート基を含有しそして低い初期粘度および増大した温度安定性を有し、

(i) エステル基および／またはエーテル基を含有し、15～150のヒドロキシル価および1.95～2.2の平均官能価をもつヒドロキシポリオール、および

(ii) ジフェニルメタンジイソシアネート、からなり、(ii)におけるイソシアネート基／(i)におけるヒドロキシル基の比が1.4:1～2.5:1である、反応性ホットメルト系であって、少なくとも70重量%の2,4'-異性体の含量を有するジフェニルメタンジイソシアネートを使用することを特徴とする反応性ホットメルト系。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、エステル基および／またはエーテル基を有するヒドロキシポリオールおよび特別のジフェニルメタンジイソシアネートからなる低い初期粘度および増大した温度安定性を有するイソシアネート基を含有する反応性ホットメルト系に関し、そして非常に異なる用途の領域における接着剤としてのそれらの使用に関する。

【0002】100%の固体を含有する溶媒不含接着剤系を使用する接合法は現在重要性が増加してきている。なぜなら、溶媒を含有する系の使用は費用のかかる溶媒の回収設備を必要とし、そして水性分散液または溶媒系の使用は水の蒸発を必要とし、これは同様に非常に費用がかかるからである。長い間知られてきている溶融接着剤は技術的代替物を提供する。それらの利点は、冷却したとき急速に固化し、これにより強さを発揮するホットメルトとして適用されることである。1つの欠点は温度感受性である物質の接着結合が高い溶融温度のために困難であることであり、そして適用された接着剤は、それ以上直ちに加工しないかぎり、その急速な固化のために、湿潤がもはや起こらずそして極端な温度条件下に再び熱的にのみ活性化することができる状態に転換するからである。そのうえ、ホットメルトの熱可塑性特性のために制限された熱強度を結合は有する。

【0003】溶融接着剤の性質を提供する、すなわち、冷却したとき強度を発生し、同時に接着剤を低温において適用可能とすると同時にすぐれた熱強度の接着結合を得ることを可能とする1つのエレガントな方法はドイツ国特許公開明細書(DE-OS)第2 609 266号に原理的に記載されている接合手順であり、これは40℃以上の溶融範囲を有するジイソシアネートおよびポリエーテルジオールのイソシアネート含有プレポリマーに基づく反応性ホットメルト系を使用する。低分子量を有するために、生成物はポリエステル溶融範囲のわずかに上の温度において流動性でありかつ加工性である。物質上で進行する連鎖延長反応後、生成物は適切な分子量を獲得し、これは結晶質ポリエステル鎖のセグメント

の再結晶化と一緒に初期強度を増加する。例えば、線状の、高分子量ポリウレタンポリ尿素を生成する、なお存在する遊離イソシアネート基と大気の湿気との完全な反応により、最終強度が到達される。

【0004】反応性ホットメルト系の最高の可能な初期強度と最低の可能な適用または溶融温度との間のバランスを達成するという問題は、まだ完全に満足に解決されてきていない。イソシアネート基を含有する系は、大気の湿気を排除した場合でさえ、適用のときのそれらの粘度に要求される高温において不安定性が増加するようになる。これは鋭い粘度の増加、および極端な場合において溶融物のゲル化により認識できる。これは溶融容器および計量装置における亀裂を生じ、これは高い費用においてのみ再び清浄にすることができる。

【0005】したがって、増大した熱安定性を有し、ゲル状態に不可逆的に転換しないか、あるいは粘度の鋭い増加を示さないで、高温において長期間の間溶融状態に保持することができるであろう、イソシアネート基を含有するホットメルト系が入手可能であったならば、望ましいであろう。

【0006】驚くべきことには、今回、ある種のポリイソシアネートを使用したとき、それらの他の性質を障害しないで、それらの粘度の有意に増大した安定性を示すホットメルト系を得ることができることが発見された。

【0007】したがって、本発明は、イソシアネート基を含有しそして低い初期粘度および増大した温度安定性を有し、(i) エステル基および／またはエーテル基を含有し、15～150のヒドロキシル価および1.95～2.2の平均官能価をもつヒドロキシポリオール、および(ii) ジフェニルメタンジイソシアネート、からなり、(ii)におけるイソシアネート基／(i)におけるヒドロキシル基の比が1.4:1～2.5:1である、反応性ホットメルト系であって、少なくとも70重量%の2,4'-異性体の含量を有するジフェニルメタンジイソシアネートを使用することを特徴とする反応性ホットメルト系に関する。

【0008】使用するポリオール(i)は、ポリウレタン化学において普通に使用されているヒドロキシル化合物、例えば、好ましくは2官能性出発物質、例えば、ポリプロピレングリコールまたは2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、および好ましくは20～150のヒドロキシル価を有するプロピレンオキシドに基づくポリエーテルポリオールからなる。比率(i)に基づいて5～20重量%のより高い官能価のポリオール、例えば、30～500のヒドロキシル価を有するトリメチロールプロパンを使用して開始したプロピレンオキシドポリエーテルポリオールと一緒に使用することができる。より高い官能価のポリオールと一緒に使用するとき、ヒドロキシポリエステルポリオール(i)のヒドロキシル価は180、好ましくは160の値に増加す

ることができる。

【0009】ポリオール(i)として結晶質または非晶質のヒドロキシポリエステルの使用は好ましい。結晶質ポリエステルポリオールは、示差熱分析(DTA)で室温より上の吸熱最大を示すものとして理解すべきである。非晶質ポリエステルは示差熱分析で室温より上の吸熱最大を示さないものとして理解すべきである。

【0010】アジピン酸またはドデカン二酸、オルト-、イソ-またはテレフタル酸、または炭酸または2量体の脂肪酸(不飽和脂肪酸(例えば、オレイン酸)の2量化により得られたポリカルボン酸)とグリコール、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールまたは1,6-ヘキサジオールとのエステル化生成物を、好ましくは、15~100、好ましくは20~75のヒドロキシル価を有するポリエステルポリオールとして使用する。酸類および/またはグリコール類の混合物をもちろん使用することができる。例えば、トリメチロールプロパンとともに比例的使用がまた可能である。前述のジカルボン酸に加えて、ヒドロキシカプロン酸またはカプロラク톤の使用はまた可能である。

【0011】ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオール(i)の製造は知られておりそして、例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie(ウルマンの工業科学百科辞典)、「Polyesters」、第4版、Verlag Chemie、ワインハイム、1980に記載されている。

【0012】ジ-、トリ-および/またはテトラエチレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサンまたはトリメチロールプロパンあるいは4,4'-ヒドロキシフェニルプロパンとエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの反応生成物を、必要に応じて成分(i)と一緒に使用すべき低分子量ヒドロキシル化合物として使用すべきである。イオンまたはイオン性基を形成する成分、例えば、ジメチロールプロピオン酸、N-メチルジエタノールアミンおよび/または重亜硫酸ナトリウムとプロポキシ化1,4-ブタンジオールとの反応生成物を含有するジオールを、また、もちろん特別の効果のために使用することができる。低分子量ヒドロキシル化合物の量は好ましくは0.01~0.5モル/モルの成分(i)である。

【0013】ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオール(i)は好ましくは1.95~2.05の平均官能価を有する。

【0014】本発明によれば、少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも85重量%の2,4'-異性体の含量を有するジフェニルメタンジイソシアネート(ii)を使用する。

【0015】これらのようなジフェニルメタンジイソシアネート(ii)は、種々の方法、例えば、工業用ジフ

フェニルメタンジイソシアネート混合物の蒸留により製造することができる。

【0016】ポリオール成分(i)中のヒドロキシル基/ジイソシアネート(ii)中のイソシアネート基の比は好ましくは1:1.5~1:2.0である。

【0017】イソシアネート基を含有するホットメルト系は、例えば、液状ポリオールを過剰のポリイソシアネートと混合することによって調製し、次いで均質混合物を抜き出すか、あるいは一定のNCO値に到達するまで攪拌し、このNCO値はほとんど2時間後に達成され、次いで抜き出す。60~150℃、好ましくは65~110℃の温度を反応温度として選択する。反応性ホットメルトの製造は、また、もちろん攪拌した容器のカスケードあるいは適当な混合ユニット、例えば、モーターステイターの原理に基づく高速ミキサー中で連続的に実施することができる。

【0018】もちろん、ジイソシアネート、好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートを欠乏させてポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールまたはそれらの一部分を変性すること、および、この反応の完結後、ウレタン基を含有するポリオールを過剰のジイソシアネートと反応させてイソシアネート基を含有するホットメルトを生成することが可能である。

【0019】また、5重量%までの脂肪族ジイソシアネートの3量体、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートの存在下にプロピレンオキシドとジイソシアネートとの反応を実施すること、あるいはプレポリマー化の完結の前に3量体を添加すること可能である。

【0020】ホットメルト系は40℃までの室温において湿気を除外して貯蔵するとき、ほとんど無限の貯蔵寿命を有する。それらは通常の方法で無機または有機の充填剤、着色剤、樹脂および/または増量油で変性しそしてきわめてすぐれた接着剤を構成することができる。

【0021】ホットメルト系は高温において適用され、ここでホットメルト系は80~160℃の温度において連続的に溶融され、そして溶融物を接着的に結合すべき表面と接触させる。結合はまず粘度の増加のためにあるいはポリエステルセグメントの再結晶化により物理的になされ、そして後にイソシアネート基と湿気または他のツェレピチノフ活性基、例えば、グリコールとの化学反応により行われる。

【0022】支持体および大気湿気は通常結合のために十分であるが、反応はもちろん水、グリコールまたは触媒を含有する媒質、例えば、トリエチルアミンを含有する水蒸気で追加の湿気を供給することによって加速することができる。

【0023】匹敵するモル組成の普通のジフェニルメタンジイソシアネートに基づく系と比較して、特許請求の型のホットメルト系はより低い粘度によりそして、とくに結晶質ポリエステルポリオールを使用するとき、それ

らのいっそう急速な結晶化により、こうして、例えば、ドイツ国特許 (DE) 第3 931 845号に記載されているような、いっそう急速な初期固化またはよい短い「解放時間」により区別される。しかしながら、とくに、ホットメルト系の熱安定性は有意に改良され、こうしてこれらのホットメルト系からなるクラスをなおいっそう魅力的とする技術的進歩を構成する。そのうえ、要求される高い加工温度にかかわらず、従来加工の間に起こった粘度の非常に不利な鋭い増加なしに、使用することができる、非常に粘性のポリエステルポリオールに基づくイソシアネート基を含有するホットメルトを製造することが今や可能である。とくに、かなり改良された反応性ホットメルト接着剤はこうして弁バッグ (valve bags) の接着結合のためにアクセス可能である。ホットメルト系は従来示された問題を解決し、実際に相互に除外的な性質の組み合わせから成り、面倒でない製造を必要とし、すなわち、コンパウンドについて適用した接着フィルムの非常に高い粘度または摩耗抵抗を必要とせず、溶融物適用容器またはアプリケーションユニットの中で非常に高い温度において存在する接着剤の非常にすぐれた粘度安定性を提供する。

【0024】同一の方法において、複合フィルムの製造のための技術的に改良された反応性ホットメルト接着剤の製造がまた可能である。

【0025】本発明によるホットメルト系は、多様な用途、例えば、構成部分の予備的固定のための取付け接着剤、例えば、製本用接着剤として、あるいは弁バッグ、複合フィルムまたは積層体の製造のための接着剤として使用することができる。

【0026】

【実施例】

ポリエステルポリオール

A-1 アジピン酸および1, 6-ヘキサジオールの結晶質ヒドロキシルポリエステル: ヒドロキシル価28.0、酸価0.6、平均官能価2.0。

【0027】A-2 ネオペンチルグリコールおよびモル比6:4のアジピン酸とイソフタル酸との混合物の非晶質ヒドロキシルポリエステル: ヒドロキシル価56.2、酸価0.7、平均官能価2.0。

【0028】A-3 非晶質ヒドロキシルポリエステル、ダイナコール (Dynacoll) 7210、ヘルス (Huels) AG製、33のヒドロキシル価および2.0の平均官能価をもつ。

【0029】A-4 非晶質ヒドロキシルポリエステル、ダイナコール (Dynacoll) 7211、ヘルス (Huels) AG製、52のヒドロキシル価および2.0の平均官能価をもつ。

【0030】ジイソシアネート

C-1 87.1%の2, 4'-異性体、11.2%の4, 4'-異性体および1.7%の2, 2'-異性体を含有するジイソシアナトジフェニルメタン混合物。

【0031】C-1A 77.0%の2, 4'-異性体、22%の4, 4'-異性体および1%の2, 2'-異性体を含有するジイソシアナトジフェニルメタン混合物。

【0032】C-2 4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン (100%)。

【0033】プレポリマーの製造

溶融したポリオールを100℃および約20ミリバールにおいて攪拌しながら60分間脱水した。

【0034】ジイソシアネートを約80~90℃において添加し、そして一定のイソシアネート含量が得られるまで窒素雰囲気下に攪拌した。

【0035】このプレポリマーをカートリッジに導入した。

【0036】ホットメルト系の研究

室温において2週間後、カートリッジを130~140℃において6分間炉内で溶融した。

【0037】液状プレポリマーのイソシアネート含量をジブチルアミンで滴定することによって決定した。

【0038】液状ホットメルトをブナノキ材の試験片に適用し、そしてその硬化特性を「クレム (CURE M)」(ドイツ国特許 (DE) 第3 931 845号参照) を使用して決定し、湿潤段階A (秒) および結晶化段階B (秒) に分割した。この目的のために、接着的に結合すべき物質の接合ギャップにおける接着剤を正弦波的に交番する剪断負荷に暴露し、そしてこうして発生する剪断力を連続的に測定した。測定した剪断力を時間 (秒) の関数として表示する。周波数制御のスラストモーターおよび微細なねじ込みスピンドルを経て剪断を生成した。変位は200μmであり、そして負荷周波数は1Hzであった。接合ギャップは0.2mmであると測定され、そして試験片の握み具を20±2℃に設定した。測定を10分間記録した。

【0039】凝着強さをブナノキ材の試験片について決定した (24時間後および7日後) (表2参照)。

【0040】貯蔵安定性の試験 (表3)

ホットメルト系を120℃においてアルミニウムカートリッジ中で溶融しそして24時間または72時間貯蔵した。120℃においてD=50 1/秒の剪断速度でMC-10円錐/プレート粘度計 (フィジカ (Physika) 製) を使用して粘度を決定した。

【0041】

【表1】

表1

	ポリエステルポリオールA(モル)	TMP*モル	ジイソシアネートC(モル)	NCO/OH	% NCO
1	1,0 A-1	/	1,9 C-1	1,9	1,69
1 A	1,0 A-1	/	1,9 C-2	1,9	1,59
2	1,0 A-1	0,25	2,61 C-1	1,9	1,99
2 A	1,0 A-1	0,25	2,61 C-2	1,9	2,00
3	1,0 A-1	0,1	2,12 C-1	1,85	1,53
3 A	1,0 A-1	0,1	2,12 C-2	1,85	1,51
4	1,0 A-2	/	2,0 C-1	2,0	3,59
4 A	1,0 A-2	/	2,0 C-2	2,0	3,54
5	1,0 A-1	0,1	2,19 C-1	1,9	1,74
5 A	1,0 A-1	0,1	2,19 C-2	1,9	1,69
6	1,0 A-1	0,25	2,47 C-1	1,8	1,72
6 A	1,0 A-1	0,25	2,47 C-2	1,8	1,62
7	1,0 A-3	/	2,0 C-1 A	2,0	2,06
7 A	1,0 A-3	/	2,0 C-2	2,0	2,19
8	1,0 A-4	/	2,0 C-1 A	2,0	3,24
8 A	1,0 A-4	/	2,0 C-2	2,0	3,29

*TMP=トリメチロールプロパン

【0042】

【表2】

表2

	湿潤	結晶化	強度 (N/mm ²)	
	(秒)	(秒)	24時間後	7日後
1	25	75	5,0	12,6
1 A	65	120	8,1	15,0
2	60	85	6,0	14,6
2 A	100	150	8,3	15,1
3	45	70	/	/
3 A	70	115	/	/
5	/	/	5,0	13,0
5 A	/	/	8,9	14,8
7	/	/	0,2	3,4
7 A	/	/	1,8	3,8
8	/	/	2,0	3,1
8 A	/	/	1,8	8,2

【0043】Aと表示する試験の各々は比較試験であった。本発明による結晶質ポリエステル(1~3)に基づくホットメルト系のいっそう急速な初期の固化は明瞭に

見ることができる。

【0044】

【表3】

表3

接着剤	次の時間貯蔵後の120℃における粘度(Pas)		
	0 時間	24 時間	72 時間
1	9,0	/	/
1 A	22,0	/	/
2	5,0	16,0	28,0
2 A	15,0	145,0	596,0
3	13,0	/	/
3 A	35,0	/	/
4	2,8	6,1	13,4
4 A	4,4	13,3	67,9
5	6,0	12,0	20,0
5 A	19,0	80,0	242,0
6	6,8	17,5	72,0
6 A	24,0	240,0	架橋
7	5,0	7,6	12,0
7 A	7,8	18,0	58,0
8	6,7	17,0	64,0
8 A	8,5	16,0	架橋

【0045】貯蔵期間後の高温におけるより低い初期粘度および粘度増加の減少は、本発明によるホットメルト系について明瞭に見ることができる。

【0046】本発明の主な特徴および態様は次の通りである。

【0047】1. イソシアネート基を含有しそして低い初期粘度および増大した温度安定性を有し、(i)エステル基および／またはエーテル基を含有し、15～150のヒドロキシル価および1.95～2.2の平均官能価をもつヒドロキシポリオール、および(ii)ジフェニルメタンジイソシアネート、からなり、(ii)におけるイソシアネート基／(i)におけるヒドロキシル基の比が1.4:1～2.5:1である、反応性ホットメ

ルト系であって、少なくとも70重量%の2,4'-異性体の含量を有するジフェニルメタンジイソシアネートを使用することを特徴とする反応性ホットメルト系。

【0048】2. 結晶質ヒドロキシポリエステルポリオールを成分(i)として使用することを特徴とする、上記第1項記載の反応性ホットメルト系。

【0049】3. 非晶質ヒドロキシポリエステルポリオールを成分(i)として使用することを特徴とする、上記第1項記載の反応性ホットメルト系。

【0050】4. 85重量%より多い2,4'-異性体の含量を有するジフェニルメタンジイソシアネートを成分(ii)として使用することを特徴とする、上記第1項記載の反応性ホットメルト系。

フロントページの続き

(72)発明者 オットー・ガンスター
ドイツ51519オーデンタール・ドロステー
ヒュルスホフ・シュトラッセ5

(72)発明者 イエルク・ビュヒナー
ドイツ51467ベルギツシユグラートバッツ
ハ・ゼールスハイデ17

Family list

4 application(s) for: JP8060129 (A)

1 REACTIVE HOT MELT SYSTEMS CONTAINING ISOCYANATE GROUPS**Inventor:** MECKEL WALTER [DE] ; HANSEL
EDUARD [DE] (+2) **Applicant:** BAYER AG [DE]**EC:** C08G18/10; C08G18/10; (+5) **IPC:** C08G18/10; C08G18/18; C08G18/42; (+7)**Publication info:** CA2154243 (A1) — 1996-01-23**2 Reactive hot-meltsystems containing isocyanate groups****Inventor:** MECKEL WALTER DIPL CHEM DR
[DE] ; HAENSEL EDUARD DIPL CHEM DR [DE]
(+2) **Applicant:** BAYER AG [DE]**EC:** C08G18/10; C08G18/10; (+5) **IPC:** C08G18/10; C08G18/18; C08G18/42; (+15)**Publication info:** DE4426130 (A1) — 1996-01-25**3 Reactive hot-meltsystems containing isocyanate groups****Inventor:** MECKEL WALTER DR [DE] ;
HAENSEL EDUARD DR [DE] (+2) **Applicant:** BAYER AG [DE]**EC:** C08G18/10; C08G18/10; (+5) **IPC:** C08G18/10; C08G18/18; C08G18/42; (+10)**Publication info:** EP0693511 (A1) — 1996-01-24**4 REACTIVE HOT MELT SYSTEM HAVING ISOCYANATO GROUP****Inventor:** BARUTAA METSUKERU ;
EDOUARUTO HENZERU (+2) **Applicant:** BAYER AG**EC:** C08G18/10; C08G18/10; (+5) **IPC:** C08G18/10; C08G18/18; C08G18/42; (+8)**Publication info:** JP8060129 (A) — 1996-03-05

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

